

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015728
(43)Date of publication of application : 18.01.2002

(51)Int.CI. H01M 4/02
H01M 4/62
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-198221 (71)Applicant : NEC CORP
(22)Date of filing : 30.06.2000 (72)Inventor : MORI MITSUHIRO
SHIRAKATA MASAHIKO
IRIYAMA JIRO
MIURA TAMAKI
YAMAMOTO HIROCHIKA
UTSUKI KOJI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery with a good cycle life without generating dendrite.

SOLUTION: This lithium secondary battery has as a negative electrode of lithium metal formed on a conductive base substance by vacuum film-forming or lithium metal or a lithium alloy with a hydrophobic substance layer formed on the surface of an amorphous metallic lithium.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-15728

(P2002-15728A)

(43)公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51)Int.Cl.*

H 01 M 4/02
4/62
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/02
4/62
10/40

テ-マコ-ト*(参考)

D 5 H 0 2 9
Z 5 H 0 5 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2000-198221(P2000-198221)

(22)出願日

平成12年6月30日 (2000.6.30)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 森 满博

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 白方 雅人

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74)代理人 100091971

弁理士 米澤 明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 デンドライトが生成せず、サイクル寿命が良
好なりリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 導電性基体上に真空成膜によって形成し
たリチウム金属、もしくはアモルファス金属リチウムの
表面に疎水性物質層が形成されているリチウム金属もし
くはリチウム合金を負極としたリチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム金属またはリチウム合金を負極としたリチウム二次電池において、リチウム金属もしくはリチウム合金の表面に疎水性物質層が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 リチウム金属またはリチウム合金を負極としたリチウム二次電池において、アモルファスリチウム金属もしくはアモルファスリチウム合金の表面に疎水性物質層が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 疎水性物質層が、炭化水素、エステルから選ばれる少なくとも一種であり、それらの炭素の一部はケイ素で置換されても良く、また水素の一部または全部がフッ素で置換されても良い化合物から形成されたものであることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 エステルが、脂肪酸エステル、フェニルカルボン酸エステル、あるいはジエステルから選ばれる少なくとも一種であり、それらの炭素の一部はケイ素で置換されても良く、また水素の一部または全部がフッ素で置換されても良い化合物から形成されたものであることを特徴とする請求項3記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 疎水性物質がフッ素化カルボン酸エステル、フタル酸エステル、安息香酸エステルから選ばれる少なくとも一種であり、それらの炭素の一部はケイ素で置換されても良く、また水素の一部または全部がフッ素で置換されても良い化合物から形成されたものであることを特徴とする請求項3記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 疎水性物質がフタル酸ジオクチル、セチルナフタリン、カルボン酸エステル、フッ素化カルボン酸エステル、ネロリ油から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項3記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 リチウム金属もしくはリチウム合金を負極としたリチウム二次電池の製造方法において、リチウム金属、リチウム合金、あるいは真空成膜によって形成したリチウム金属もしくはリチウム合金を疎水性物質中の浸漬、該リチウム金属もしくはリチウム合金表面に疎水性物質をスパッタリング、あるいは蒸着法によって表面処理した後に、セパレータを介して正極と対向させて電池を組み立てたことを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項8】 リチウム金属もしくはリチウム合金を負極としたリチウム二次電池の製造方法において、アモルファスリチウム金属もしくはアモルファスリチウム合金を疎水性物質中の浸漬、該アモルファスリチウム金属もしくはアモルファスリチウム合金表面に疎水性物質をスパッタリング、あるいは蒸着法によって表面処理した後に、セパレーターを介して正極と対向させて電池を組み立てたことを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム金属を負極活物質とした電池に関し、特にデンドライド等が成長しにくく、サイクル寿命に優れた二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 負極に金属リチウムを用いた非水電解液リチウム電池は、エネルギー密度に優れ、起電力が大きな電池が得られるものの、充電時に負極のリチウム金属表面において、デンドライトが成長し、場合によってはデンドライドがセパレーターを突き破って正極との間で短絡を生じ、電池が機能しなくなるのみではなく、短絡により異常反応が起きて電池の安全性に問題が生じたり、あるいは電池のサイクル特性が劣化する等の問題点が生じる。そこで、リチウム金属に、アルミニウム、ビスマス、鉛、錫、インジウム等の他の成分を混合して合金化を行ったり、あるいはリチウム金属の表面に酸化物層を形成することによってデンドライトの生成を抑制することが提案されている。ところが、これらの方では、金属リチウムからなる負極に比べて電池の動作電圧が低下し、エネルギー密度が小さくなると言う問題点があった。

【0003】 また、リチウム金属として、圧延によって製造したものに代えて、アモルファスリチウムあるいはアモルファスリチウム合金からなる層を設けた負極を用いることが特開平7-296812号公報において提案されている。これは、アモルファス化することによって金属リチウム負極の表面にデンドライド成長の特異点となる結晶粒界等の活性点が形成されにくくなるものであるが、アモルファス化のみでは特性の優れた電池を得ることができなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、安定でデンドライドが成長しにくく、エネルギー密度、起電力に優れ、サイクル寿命にも優れたリチウム二次電池を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、リチウム金属またはリチウム合金を負極としたリチウム二次電池において、導電性基体上に形成したリチウム金属またはリチウム合金、真空成膜によって形成したリチウム金属もしくはリチウム合金、またはアモルファス金属リチウムもしくはアモルファスリチウム合金の表面に疎水性物質層が形成されているリチウム二次電池によって解決することができる。また、疎水性物質層が、炭化水素、エステルから選ばれる少なくとも一種であり、それらの炭素の一部はケイ素で置換されても良く、また水素の一部または全部がフッ素で置換されても良い化合物から形成されたものである前記のリチウム二次電池である。ま

た、疎水性物質層が、負極表面の90%以上に形成されている前記のリチウム二次電池である。

【0006】エステルが、脂肪酸エステル、フェニルカルボン酸エステル、あるいはジエステルから選ばれる少なくとも一種であり、それらの炭素の一部はケイ素で置換されても良く、また水素の一部または全部がフッ素で置換されても良い化合物から形成されたものである前記のリチウム二次電池である。

【0007】疎水性物質がフッ素化カルボン酸エステル、フタル酸エステル、安息香酸エステルから選ばれる少なくとも一種であり、それらの炭素の一部はケイ素で置換されても良く、また水素の一部または全部がフッ素で置換されても良い化合物から形成されたものである前記のリチウム二次電池である。疎水性物質が、フタル酸ジオクチル、セチルナフタリン、カルボン酸エステル、フッ素化カルボン酸エステル、ネロリ油等である前記のリチウム二次電池である。

【0008】また、リチウム金属もしくはリチウム合金を負極としたリチウム二次電池の製造方法において、導電性基体上に真空成膜によって形成したリチウム金属、もしくはアモルファス金属リチウムを疎水性物質中への浸漬、疎水性物質のスパッタリング、あるいは蒸着法によって形成した負極をセパレーターを介して正極と対向させたリチウム二次電池の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、リチウム二次電池の負極として用いる金属リチウムもしくはリチウム合金、あるいは真空成膜によって形成したアモルファス金属からなる金属リチウムもしくはリチウム合金は、その表面に疎水性物質層を形成することによって、電池を組み立てた後に充放電を繰り返し行った後にもその表面が安定したものが得られ、デンドライトが発生しにくく、サイクル特性等の充放電特性が良好なものが得られることを見出したものである。

【0010】本発明の金属リチウムもしくはリチウム合金は、導電性基体上に真空蒸着、スパッタリング法等の真空成膜法によって製造したもの、あるいはアモルファスリチウムあるいは合金を導電性基体上に形成したものである。アモルファスリチウム、アモルファスリチウム合金の形成は、融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、真空蒸着方式、スパッタリング方式、プラズマCVD方式、光CVD方式、熱CVD方式などの適宜な方式で形成することができる。

【0011】また、アモルファスリチウム合金としては、Liと、例えばAl、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Sr、Teなどの金属との2元又は3元以上の合金、あるいはこれらにSi、Cd、Zn、La等を添加したものなどが挙げられる。また、リチウム合金である場合には、リチウム以外の成分の含有量が原子比に基づいて70%以下のものが

用いられる。

【0012】また、導電性基体としては、銅、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、銀等の金属の箔等のシート状物が挙げられる。その厚さは5~20μmである。また、導電性基体上に形成するリチウム金属あるいはリチウム合金は、10~500μmの厚さのものが好ましく、15~300μmのものがより好ましい。

【0013】本発明のリチウム金属の表面に疎水性物質層の形成に使用する物質は、リチウムと実質的に反応しない、炭化水素、エステルから選ばれる少なくとも一種の化合物を挙げることができ、それらの炭素の一部はケイ素で置換されても良く、また水素の一部または全部がフッ素で置換されても良い化合物から形成されたものである。

【0014】また、エステルが、脂肪酸エステル、フェニルカルボン酸エステル、あるいはジエステルから選ばれる少なくとも一種であり、それらの炭素の一部はケイ素で置換されても良く、また水素の一部または全部がフッ素で置換されても良い化合物から形成されたものであることが好ましく、フッ素化カルボン酸エステル、フタル酸エステル、安息香酸エステルから選ばれる少なくとも一種であり、それらの炭素の一部はケイ素で置換されても良く、また水素の一部または全部がフッ素で置換されても良い化合物から形成されたものであることがより好ましい。

【0015】具体的には、フタル酸ジオクチル、セチルナフタリン、カルボン酸エステル、フッ素化カルボン酸エステル、ネロリ油等を挙げることができ、特に、金属リチウム表面との親和性を有する化合物であることが好ましく、特に、フタル酸ジオクチルのようにフェニル基を含有していることがより好ましい。

【0016】これらの疎水性物質でのリチウム金属の表面処理によって、リチウムの表面に疎水性物質の膜が形成されリチウム表面の均一性が向上する。特に、エステルを構成するカルボン酸基は、リチウム金属表面にエステルが安定に結合するとともに、エステルが有しているアルキル鎖、フェニル鎖によってリチウム金属表面を安定して被覆する作用を有している。その結果、リチウム金属表面でのデンドライト生成を抑制するとともに、電池組立時に電解液、正極、およびセパレーター等の原材料から導入される水分との反応も抑制しているものと思われる。

【0017】また、本発明のリチウム二次電池において用いることができる、正極としては、 Li_xMO_2 (ただしMは、少なくとも1の遷移金属を表す。) である複合酸化物、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 Li_xMnO_3 、 $Li_xNi_yCo_{(1-y)}O_2$ などを、カーボンブラック等の導電性物質、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の接着剤をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤とを分散混練したものをアル

ミニウム箔等の基体上に塗布したものを用いることができる。

【0018】また、本発明のリチウム二次電池は、リチウム金属もしくはリチウム合金の表面に疎水性の表面層を形成した負極と、乾燥空気または不活性気体雰囲気において、上記した正極とポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムからなるセパレーターを介して積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可撓性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

【0019】また、電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の有機溶媒に、LiPF₆等のリチウム塩を溶解した電解液を用いることができる。また、これらの電解液に代えて、固定電解質、ポリマー電解質を用いたものでも良い。

【0020】

【実施例】以下に、実施例、比較例を示し本発明を説明する。

実施例1

(蒸着法によるリチウムの作製) 真空容器内を真空度10⁻⁵Paに減圧し、縦50mm、横50mm、厚さ10μmの銅箔を基板とし、リチウムを電子ビームで蒸発させ、銅箔の温度を90°Cとして、厚さ20μmのリチウムを析出させた。次いで、リチウムを蒸着した基板を、真空容器内において減圧下でフタル酸ジオクチル中に45°C、3時間浸漬して、リチウム表面にフタル酸ジオクチルからなる表面層を形成した。

【0021】図1に、得られたリチウム表面のX線光電子分光(XPS)スペクトルを示す。炭化水素を示すピーク(285.0eV)が存在し、圧延等によって作製した金属リチウムには、一般に見られる炭酸リチウムのピーク(290.2eV)は存在していない。また、リ*

10

*チウム表面に形成されたフタル酸ジオクチルによって改質された表面層は、測定条件から7nmの厚さであった。また、ピーク面積から、表面層の90%以上は、フタル酸ジオクチルによって改質されたものと見られる。

【0022】(電池の作製) 先に作製した銅箔上に形成したリチウムの45mm×40mmを切り取り、ニッケルタブを溶接しリチウム負極とし、Li₁×Mn₂O₄をカーボンブラック、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)と混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を溶剤として分散混練した正極塗料をアルミニウム箔の一方の面に、乾燥後の厚さ130μmとなるように塗布した正極とした。負極と正極とをポリエチレン製セパレーターを介して積層し、アルミニウム箔の一方の面にポリプロピレンフィルムを、他方にはナイロン製フィルムを積層したラミネートフィルムを外装材に用いてリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池を以下の充放電試験条件によって充放電試験を行い、その結果を図2に示す。

20

【0023】(充放電試験) 温度20°Cおよび45°Cにおいて、充電レート0.2Cと0.5C、放電レート0.2C、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vとした。放電深度(DOD)は30%とし、20°Cにおいて充電レート0.2Cのときに得られた放電容量とサイクル数の関係を図1に示す。

【0024】次いで、図2の充放電特性から、以下の式を用いて平均クーロン効率(%)Eを算出した。

$$E = 100 \times \{Q - Q_{ex} / (n-1)\} / Q$$

Qは充放電時の容量(Ah/g)、Q_{ex}は過剰量の金属リチウム(Ah/g)、nは過剰のリチウムが消費され尽くすまでのサイクル数を示している。それぞれのサイクル試験条件で得られた結果を表1に示す。

30

【0025】

【表1】

	温度(°C)	充電レート	クーロン効率(%)
実施例1	20	0.1C	98
	20	0.2C	94
	20	0.5C	81
	45	0.1C	96
	45	0.2C	85
	45	0.5C	79
比較例1	20	0.1C	85
	20	0.2C	80
	20	0.5C	76
	45	0.1C	90
	45	0.2C	77
	45	0.5C	—

【0026】比較例1

真空蒸着によってリチウム金属を析出した後に、エステルによって表面処理を行わなかった点を除き、実施例1

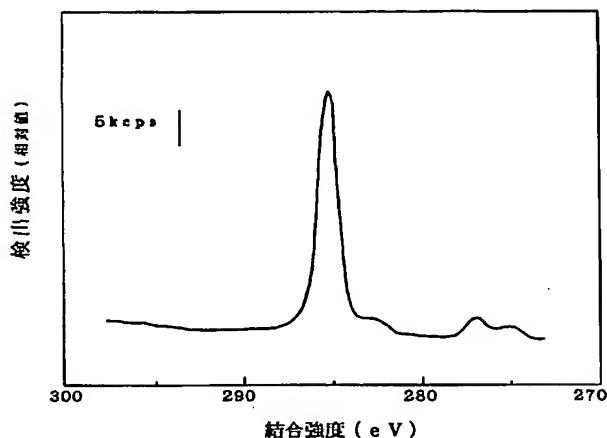
50 【0027】

と同様に電池を作製し、実施例1と同様に充放電試験を行い、その結果を表1に示す。

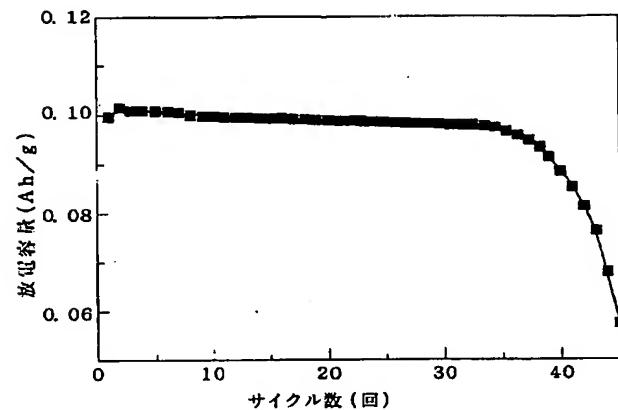
【発明の効果】本発明によれば、金属リチウムを負極とした場合に得られる優れたエネルギー密度、起電力等の特性を有するとともに、サイクル効率、安全性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 入山 次郎
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 三浦 環
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 山本 博規
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 宇津木 功二
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL12 AM03 AM07
BJ13 CJ13 CJ24 DJ08 DJ18
EJ11
5H050 AA07 AA15 BA16 CA07 CA08
CA09 CB12 DA03 DA09 EA21
EA22 EA24 EA26 EA29 FA04
FA20 GA13 GA22 GA24